

BOILER ASH AS CATALYST FOR THE CATALYTIC SYNTHESIS OF ORGANIC CARBONATES

VIDHYAA A/P PAROO INDRAN

Thesis submitted in fulfilment of the requirements
for the award of the degree of
Doctor of Philosophy (Industrial Chemistry)

Faculty of Industrial Sciences & Technology
UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG

AUGUST 2016

ABSTRACT

Over the years production of crude glycerol has been in an increasing pattern due to the rapid growth of biodiesel industry. Therefore, the market value of glycerol has dropped drastically in recent years. To overcome this problem, the conversion of glycerol into fine chemical such as glycerol carbonate through an economical catalytic synthesis route using boiler ash as catalyst was carried out in this study. Besides, Malaysia is the second largest oil palm producer in the world and about 4 million tons of boiler ash is produced annually from incineration of palm fruits, palm kernels, palm shells and palm fibres which contains variety of interesting metal elements. A series of catalysts were prepared using various calcination temperatures and through catalytic testing, the boiler ash calcined at 900 °C under static air (BA 900) was identified as the most active catalyst. The highest catalytic activity obtained resulted in an average of 93.6 ± 0.4 % conversion of glycerol, 90.1 ± 1.0 % selectivity of glycerol carbonate and 84.3 ± 1.1 % yield of glycerol carbonate at optimum reaction conditions of 150 °C, 4 h, molar ratio of 1:1.5 (glycerol: urea) plus stirring rate of 340 rpm. Potassium silicate (K_2SiO_3) present in boiler ash subsequently promoted the selective conversion of glycerol carbamate intermediate to glycerol carbonate at an accelerated manner in which K^+ acted as weak Lewis acid while the SiO_3^{2-} as conjugated basic site. It was found that, K^+ activates the carbonyl group of urea while the conjugated basic SiO_3^{2-} activates the hydroxyl group of glycerol to form glycerol carbonate. The turnover frequency (TOF) value calculated for both BA 900 ($126.5 \text{ mmol/ g.cat.h}^{-1}$) and K_2SiO_3 ($125.6 \text{ mmol/ g.cat.h}^{-1}$) were comparable, thus confirming similar active sites responsible for catalytic reaction. Although, studies using direct utilisation of industrial crude glycerol revealed that the catalyst is feasible to produce glycerol carbonate, the presence of impurities at certain amount in crude glycerol affected the catalytic activity. Boiler ash is also a versatile catalyst to synthesise ethylene carbonate and propylene carbonate. It was evidently proven that boiler ash showed similar catalytic pathway in synthesis of the three different carbonates. The current study pioneers in introducing catalyst derived from waste for the production of organic carbonate. It also proposes new scheme of mechanistic pathway at an accelerated manner for the synthesis of organic carbonates while proposing direct utilisation of crude glycerol without prior purification. In concise, the studies employed is near to a complete green synthesis approach as it suggests proper utilisation of waste boiler ash as catalyst and crude glycerol as feedstock.

ABSTRAK

Sejak kebelakangan ini, pertumbuhan pesat industri biodiesel menyebabkan pengeluaran gliserol mentah sebagai produk sampingan semakin meningkat. Oleh itu, nilai pasaran gliserol telah menurun secara drastik sejak beberapa tahun yang lalu. Bagi mengatasi masalah ini, kaedah yang mempunyai nilai ekonomi bagi penghasilan gliserol karbonat menggunakan gliserol dan urea dengan kehadiran mangkin abu dandang telah dijalankan dalam kajian ini. Selain itu, Malaysia juga merupakan pengeluar minyak sawit kedua terbesar di dunia dan kira-kira 4 juta tan abu dandang dihasilkan setiap tahun sebagai sisa dari pembakaran buah kelapa, isirung sawit, tempurung kelapa dan gentian sawit yang mengandungi pelbagai unsur logam yang berguna. Sehubungan dengan itu, satu siri pemangkin berasaskan abu dandang telah disediakan berdasarkan perbezaan suhu pengkalsinan, didapati bahawa pengkalsinan pada suhu 900 °C (BA 900) menghasilkan pemangkin yang mempunyai aktiviti pemangkinan yang optimum. Aktiviti pemangkin yang optimum diperoleh dengan purata penukaran gliserol sebanyak $93.6 \pm 0.4 \%$, pemilihan gliserol karbonat sebanyak $90.1 \pm 1.0 \%$ dan hasil gliserol karbonat sebanyak $84.3 \pm 1.1 \%$ dalam keadaan tindak balas bersuhu 150 °C selama 4 jam dengan nisbah molar gliserol kepada urea (1:1.5) serta kadar putaran media tindakbalas selaju 340 rpm. Aktiviti pemangkin abu dandang didapati dipengaruhi oleh kandungan kalium silikat yang menyebabkan perubahan gliserol “carbamate” kepada gliserol karbonat dalam kadar yang cepat. Selain itu, nilai keaktifan pemangkinan berdasarkan TOF bagi kedua-dua BA 900 ($126.5 \text{ mmol/ g.cat.h}^{-1}$) dan K_2SiO_3 ($125.6 \text{ mmol/ g.cat.h}^{-1}$) adalah hampir sama menunjukkan kedua-dua pemangkin dipengaruhi pusat tindak balas yang sama di mana K^+ merupakan asid Lewis yang lemah dan SiO_3^{2-} merupakan alkali berkonjugat. K^+ memainkan peranan untuk mengaktifkan kumpulan karbonat daripada urea manakala SiO_3^{2-} mengaktifkan kumpulan hidroksil daripada gliserol dalam kajian ini. Selain itu, kajian menggunakan gliserol mentah yang diperoleh daripada industri biodiesel tempatan telah dijalankan untuk menganalisis kebolehan BA 900 dalam penghasilan gliserol karbonat. Melalui kajian tersebut, didapati bahawa BA 900 boleh digunakan sebagai pemangkin dalam penghasilan gliserol karbonat secara terus dari gliserol mentah. Namun begitu, kandungan lain dalam gliserol mentah dalam komposisi yang tertentu boleh mengurangkan aktiviti pemangkin. Mangkin berasaskan abu dandang juga telah terbukti sebagai pemangkin untuk proses penghasilan etilena karbonat dan propilena karbonat. Secara umumnya, abu dandang didapati mempunyai laluan mekanistik pemangkin yang sama bagi ketiga-tiga sintesis sebatian karbonat tersebut. Kepentingan kajian ini terbukti di mana kajian ini menjadi perintis dalam memperkenalkan pemangkin daripada sisa untuk penghasilan organik karbonat. Kajian ini turut mencadangkan skim laluan mekanistik yang pantas untuk menghasilkan gliserol karbonat disamping mencadangkan penggunaan gliserol mentah secara terus tanpa melalui proses pra-rawatan. Kajian ini juga adalah suatu pendekatan sintesis berkonsep hijau yang lengkap kerana menggunakan pemangkin dan gliserol mentah yang berasaskan bahan buangan industri setempat.